

Zur Quantenmechanik der Richtungsentartung.

Von **J. R. Oppenheimer** in Göttingen.

(Eingegangen am 8. März 1927.)

Es wird gezeigt, daß man in der Quantenmechanik die Störungen entarteter Systeme ohne „Hilfsfelder“ untersuchen kann. Die spontane Ausstrahlung solcher gestörten Systeme wird nach der Diracschen Theorie berechnet. Es ergeben sich als Spezialfälle die Heisenbergschen Polarisationsregeln für das Resonanzleuchten, die Skinnerschen für das Stoßleuchten, die Hanleschen für den Einfluß äußerer Felder. Die Theorie wird auf verschiedene Probleme des Stoßleuchtens angewandt; die anomale Polarisation der Quecksilberresonanzlinie wird als Resonanzeffekt gedeutet.

Es hat sich als möglich erwiesen, die übliche Beschreibung eines Atoms durch stationäre Zustände, Übergänge, Einsteinkoeffizienten usw. in die Quantenmechanik zu übertragen. So kann man das Verhalten eines Atoms einer Störung gegenüber immer noch durch die Änderung der Energiewerte und die erzeugten Übergangswahrscheinlichkeiten angeben. Aber diese „Wahrscheinlichkeiten“ unterscheiden sich auf charakteristische Weise von den klassischen, da sie nicht mehr unbedingt voneinander unabhängig sind. Dies kommt z. B. in den Störungen eines entarteten Systems vor: Die Störung erzeugt bestimmte Übergänge, und im Laufe der Zeit kehrt das Atom zum Normalzustand durch spontane Ausstrahlung zurück; aber die entsprechenden „Übergangswahrscheinlichkeiten“ dieses zweiten Prozesses müssen als gegenseitig voneinander abhängig betrachtet werden. Wir können daher Abweichungen von der alten Quantentheorie erwarten, und wir werden zeigen, daß diese gerade die erforderlichen sind, um eine hinreichende Theorie der Polarisation des Resonanzleuchtens und des Stoßleuchtens zu erzielen.

Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, unterscheiden sich die entarteten Systeme darin, daß die Eigenfunktionen nicht durch die Angabe der nicht entarteten Quantenzahlen n_i allein bestimmt sind. Im allgemeinen werden wir zwar wissen, daß für ein gegebenes n_i alle Werte der entarteten Quantenzahlen σ gleichwahrscheinlich sind. Aber, wenn $\psi(n, \sigma)$ eine entsprechende Eigenfunktion ist, so ist dann

$$\sum_{\sigma'}^N a(\sigma \sigma') \psi(n, \sigma') \quad (1)$$

auch eine Eigenfunktion, wo die Summe über alle die N Zustände des Grundterms erstreckt ist und wo die N^2 Konstanten $a_{mm'}$ den $\frac{1}{2} N(N+1)$ -Bedingungen genügen:

$$\sum_{\sigma'}^N a_{\sigma\sigma'} a_{\sigma''\sigma'}^* = \delta_{\sigma\sigma''}, \quad (2)$$

sonst aber unbestimmt sind. Für den Fall eines Atoms in der Abwesenheit äußerer Felder z. B. ist dies gleichbedeutend mit der klassischen Aussage, daß die Achse der Richtungsquantelung unbestimmt ist, da irgend eine Eigenfunktion eines entarteten Systems durch eine lineare Kombination der Eigenfunktionen für dieselbe Energie und für eine beliebige Stellung des Achsensystems dargestellt werden kann. Für ein Wasserstoffatom z. B. sind die Eigenfunktionen $c P_l^{(m)}(\cos \vartheta) \varepsilon^{im\varphi}$, und man kann leicht zeigen, daß diese sich bei einer beliebigen Rotation in eine lineare Kombination der neuen $P_l^{(m)}(\cos \vartheta) \varepsilon^{im\varphi}$ für dieselbe Haupt- und azimutale Quantenzahl umwandeln.

Wir können jetzt zwischen Störungen unterscheiden, je nachdem sie die Entartung aufheben oder nicht [z. B. Elektronenstoß, Licht¹⁾]. Man kann zeigen²⁾, daß man im ersteren Falle die $a_{\sigma\sigma'}$ so wählen muß, daß die $\frac{1}{2} N(N-1)$ Bedingungen des Verschwindens derjenigen Matrixkomponenten $E_{\sigma\sigma'}$ der Störungsenergie erfüllt sind, die den Übergängen zwischen Zuständen, die ursprünglich zu demselben Energiewert gehörten, entsprechen:

$$(1 - \delta_{\sigma\sigma'}) \sum_{\sigma''}^N \sum_{\sigma'''}^N a_{\sigma\sigma''} E_{\sigma''\sigma'''} a_{\sigma'''\sigma''}^* = 0. \quad (2a)$$

Falls einige dieser Bedingungen identisch erfüllt sind, so ist die Entartung nicht völlig aufgehoben. Als Beispiel nehmen wir das Stern-Gerlach-Experiment; hier dürfen wir die Polarachse für die Molekeln, auch bevor sie in das magnetische Feld eingetreten sind, parallel der Feldrichtung wählen; dann genügen $a_{\sigma\sigma'} = \delta_{\sigma\sigma'}$ den Gleichungen (2) und (2a). Wir bemerken, daß die Wellengleichung für dieses Experiment in drei Gleichungen zerfällt: erstens eine für den zu der magnetischen Quantenzahl m konjugierten Winkel, zweitens eine für die übrigen atomaren Koordinaten

¹⁾ Die Energiewerte des gestörten Atoms sind in allen Näherungen die des ungestörten. M. Born, ZS. f. Phys. **38**, 803, 1926.

²⁾ Vgl. die Behandlung des Starkeffekts nach der Methode der säkularen Störungen. E. Schrödinger, Ann. d. Phys. **80**, 437, 1926. Ferner M. Born, W. Heisenberg, P. Jordan, Quantenmechanik II, Kap. 3, § 2; ZS. f. Phys. **35**, 585, 1926.

und drittens eine für die translatorischen Koordinaten der Molekel. Die letzte lautet:

$$\mathcal{A} \psi(x y z) + \frac{8 \pi^2 M}{h} \left[E_t - \frac{m e H}{4 \pi \mu} \right] \psi = 0,$$

wo E_t die ursprüngliche translatorische Energie, M die Molekülmasse, μ die Elektronenmasse und H das Feld bedeuten; sie zeigt, daß die Einstellungsenergie¹⁾ der Moleküle im Felde aus der translatorischen entnommen wird: die dem Felde parallel eingestellten Moleküle werden beschleunigt, die antiparallelen verlangsamt. Ferner, wenn ein zusätzliches, homogenes, magnetisches Feld vorhanden ist, so sind die zwei Strahlen nicht von gleicher Geschwindigkeit; das Verhältnis ist

$$\left(\frac{E_t + \mathcal{A} E_m}{E_t - \mathcal{A} E_m} \right)^{1/2},$$

wo E_t die translatorische Energie, $\mathcal{A} E_m$ die Aufspaltungsenergie ist.

Wir betrachten jetzt Störungen, die die Entartungen nicht aufheben. Seien die stationären Zustände des Atoms $(n_1, n_2 \dots; \sigma_1, \sigma_2 \dots) = (n, \sigma) = (n, \sigma)$, die Energie $E = E(n_1, n_2 \dots) = E(n)$ und die Anzahl der Zustände mit dem Termwert $E = E(n)$ gleich N . Ursprünglich dürfen wir annehmen, daß das Atom im Normalzustand (n^0) ist, und es wird mit gleicher Wahrscheinlichkeit in jedem der $N^{(0)}$ Zustände $(n^{(0)}, \sigma^{(0)})$ sich befinden. Die Eigenfunktion des ungestörten Atoms können wir, wenn wir mit $\psi(n, \sigma)$ die Eigenfunktionen für die Quantenzahlen n, σ in einem beliebigen Achsensystem bezeichnen, folgendermaßen schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \psi^{(0)} &= \sum_{\sigma_i}^{N^{(0)}} \varepsilon^i \gamma_{\sigma_i n^{(0)}} \bar{\psi}(n^{(0)}, \sigma') \\ \bar{\psi}(n^{(0)}, \sigma') &= \sum_{\sigma_i}^{N^{(0)}} a(\sigma', \sigma; n^{(0)}) \psi(n^{(0)}, \sigma), \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

wo die $a(\sigma', \sigma)$ der Bedingung (2) genügen. Es ist wichtig, zu bemerken, daß wir die Phasenkonstanten $\gamma_{\sigma n^{(0)}}$ nicht kennen und daß wir in unserem Endergebnis über sie werden mitteln müssen. Das hat aber mit der Entartung des Systems nichts zu tun; es ist der formale Ausdruck der Tatsache, daß die Geschichte (d. h. der zeitliche Verlauf der Hamiltonschen Funktion) für die verschiedenen Atome verschieden ist, und daß deshalb die Zeit für diese Atome nicht von einem gemeinsamen Nullpunkt

¹⁾ Für die klassische Besprechung dieses Experiments siehe A. Einstein und P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. 11, 31, 1922. Nach dem Mechanismus der Einstellung hat es aber hier keinen Sinn zu fragen, denn das System darf, auch bevor es in das Feld eingetreten ist, als eingestellt betrachtet werden.

aus gerechnet werden darf. Nun ist die Eigenfunktion (3) wegen der Willkürlichkeit der $a(\sigma, \sigma')$ nicht völlig bestimmt: Wir müssen also zeigen, daß trotz dieser Unbestimmtheit das Verhalten des Systems eindeutig festgelegt werden kann.

Die Eigenfunktion des gestörten Atoms ist durch

$$\psi^{(1)} = \sum_{n_i} \sum_{\sigma'_i}^N \bar{\omega}(n^{(0)}; n, \sigma') \bar{\psi}(n, \sigma') \quad (4)$$

gegeben, wo die $\bar{\omega}(n^{(0)}; n, \sigma')$ die Übergangswahrscheinlichkeitsamplituden $\psi^{(0)} \rightarrow \bar{\psi}(n, \sigma)$ sind. Diese Amplituden hängen natürlich von der Art der Störung ab und können aus der Störungsenergie abgeleitet worden sein. Diese Energie wird im allgemeinen von den dynamischen Koordinaten des störenden Systems und von denen des Atoms gleichzeitig abhängen. Ist z. B. das störende System ein Elektron, so wird sie von der Lage des Elektrons abhängen; ist es Strahlung, so hängt sie von der Intensität und den Phasen dieser Strahlung ab. Aber für jeden Übergang des störenden Systems ist diese Störungsenergie als Funktion der atomaren Koordinaten allein gegeben: die Matrixkomponente der Energie für den betreffenden Übergang des störenden Systems. Wir werden später zeigen, daß diese Übergänge voneinander unabhängig sind, und können uns daher auf die Betrachtung einer einzigen Funktion — etwa V — beschränken¹⁾. Dann wird

$$\bar{\omega}(n, \sigma) = \frac{-2\pi i}{h} \int d\tau \psi^{(0)} V \bar{\psi}^*(n, \sigma).$$

Nun können wir die Funktionen $\bar{\psi}(n, \sigma)$ einer Transformation (1) unterwerfen. Dabei transformieren sich auch die $\bar{\omega}(n, \sigma)$, aber sie transformieren sich kontragredient zu den $\bar{\psi}(n, \sigma)$, so daß $\psi^{(1)}$ bei der Transformation invariant bleibt:

$$\left. \begin{aligned} & \sum_{\sigma'_i}^N \bar{\omega}(n^{(0)}; n, \sigma') \bar{\psi}(n, \sigma') \\ \rightarrow & \sum_{\sigma'_i}^N \sum_{\sigma_i}^N \sum_{\sigma''_i}^N \omega(n^{(0)}; n, \sigma) a^*(\sigma', \sigma; n) a(\sigma', \sigma''; n) \psi(n, \sigma'') \\ = & \sum_{\sigma_i}^N \omega(n^{(0)}; n, \sigma) \psi(n, \sigma) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

nach (2). Dabei ist

$$\omega(n^{(0)}; n, \sigma) = \frac{-2\pi i}{h} \int d\tau \psi^{(0)} V \psi^*(n, \sigma) \quad (5a)$$

gesetzt.

¹⁾ Dabei ist V im allgemeinen ein Operator und eine Funktion der Zeit.

Setzen wir jetzt (5a), (5) und (3) in (4) ein, so erhalten wir

$$\begin{aligned} \psi^{(1)} &= \sum_{n_i^{(1)}} \psi^{(1)}(n^{(1)}) \\ &= \sum_{n_i^{(1)}} \sum_{\sigma_i'} \sum_{\sigma_i^{(0)}} \sum_{\sigma_i^{(1)}} a(\sigma', \sigma^{(0)}; n^{(0)}) \varepsilon^{\xi \gamma \sigma n^{(0)}} \omega(n^{(0)}, \sigma^{(0)}; n^{(1)}, \sigma^{(1)}) \psi(n^{(1)}, \sigma^{(1)}), \end{aligned} \quad (6)$$

$\psi^{(1)}$ hängt also von den $a(\sigma, \sigma'; n^0)$, nicht aber von den $a(\sigma, \sigma'; n^{(1)})$ ab; Für gegebene Eigenfunktionen des Anfangssystems ist die gestörte Eigenfunktion eindeutig bestimmt: sie hängt nicht von der Wahl der Achse ab. Aber da auch die Phasen in $\psi^{(1)}$ durch die Angabe von $\psi^{(0)}$ völlig bestimmt sind, darf man nicht über sie unabhängig mitteln; es folgt daraus, daß die Übergänge (und daher auch die Strahlung) von den N Zuständen (n, σ) nicht als unabhängig betrachtet werden können.

Wir berechnen jetzt die Intensität der spontanen Strahlung von der Frequenz $\nu(n^{(1)}, n^{(2)})$, die dem Übergang $n_i^{(1)} \rightarrow n_i^{(2)}$ entspricht und die parallel einem beliebigen Vektor \mathfrak{s} polarisiert ist. Sei \mathfrak{M} der Vektor des elektrischen Moments des Atoms und sei $(\mathfrak{M} \cdot \mathfrak{s}) = M_s$, dann wird ¹⁾ diese Intensität

$$\begin{aligned} I(\mathfrak{s}; n^{(1)}, n^{(2)}) &= \frac{16 \pi^3 \nu^4(n^{(1)}, n^{(2)})}{c^3} \sum_{\sigma_i''}^{N^{(2)}} \left| \int d\tau \psi^{(1)}(n^{(1)}) M_s \bar{\psi}^*(n^{(2)}, \sigma'') \right|^2, \\ \bar{\psi}(n^{(2)}, \sigma'') &= \sum_{\sigma_i'''}^{N^{(2)}} a(\sigma'', \sigma'''; n^{(2)}) \psi(n^{(2)}, \sigma'''). \end{aligned} \quad (7)$$

In I gehen jetzt $a(\sigma, \sigma'; n^{(2)})$ und die $a(\sigma, \sigma'; n^{(0)})$ ein. Mitteln wir aber über die unabhängigen Phasen $\gamma_{\sigma n^{(1)}}$, so wird mit (6) und (2)

$$\begin{aligned} I(\mathfrak{s}; n^{(1)}, n^{(2)}) &= \frac{16 \pi^3 \nu^4(n^{(1)}, n^{(2)})}{c^3} \sum_{\sigma_i^{(0)}}^{N^{(0)}} \sum_{\sigma_i^{(2)}}^{N^{(2)}} |M_s(n^{(0)}, \sigma^{(0)}; n^{(2)}, \sigma^{(2)})|^2, \\ M_s(n^{(0)}, \sigma^{(0)}; n^{(2)}, \sigma^{(2)}) &= \sum_{\sigma_i^{(1)}}^{N^{(1)}} \omega(n^0, \sigma^0; n^{(1)}, \sigma^{(1)}) \int d\tau \psi(n^{(1)}, \sigma^{(1)}) M_s \psi^*(n^{(2)}, \sigma^{(2)}). \end{aligned} \quad (8)$$

Das ist jetzt von den a unabhängig. Daß man, um zu bestimmten Ergebnissen zu gelangen, die unbekanntenen Phasen einführen und dann wegmitteln muß, wird wohl daher rühren, daß in der heutigen Theorie die Zeit immer als Parameter und nicht als dynamische Koordinate behandelt

¹⁾ P. Dirac, Proc. Roy. Soc. **114**, A, 243, 1927.

wird. In dem Falle, wo für eine bestimmte Wahl dieses Systems alle ω verschwinden, außer einem, kann man offenbar für diese Wahl die Strahlung klassisch — mit unabhängigen Wahrscheinlichkeiten — berechnen.

Die Formel (8) gibt die Strahlung für einen einzigen Übergang des störenden Systems an, und die gesamte Strahlung wird durch Summieren bzw. Integrieren über alle solche Übergänge erhalten. Daß es berechtigt ist, diese Übergänge als voneinander unabhängig zu betrachten, zeigt man analytisch auf dieselbe Weise, wie wir die Unabhängigkeit der Übergänge von $(n^{(1)})$ nach den $N^{(2)}$ Zuständen $(n^{(2)}, \sigma^{(2)})$ bestätigt haben. Falls das störende System ein Elektronenstrahl ist, so bedeutet diese Unabhängigkeit physikalisch, daß die Übergänge, die durch die verschiedenen möglichen Ablenkungen des Elektrons verursacht sind, nicht untereinander gekoppelt sind. Das muß so sein, da man, indem man sich eines genügend schwachen Strahles bedient und genügend viele Experimente macht, prinzipiell eine Korrelation zwischen der Ablenkung des Elektrons und dem durch das Atom emittierten Licht finden kann.

In der Ableitung von (8) haben wir angenommen, daß die unregelmäßigen kleinen Felder, die immer vorhanden sind, zu vernachlässigen und daß die Übergänge zwischen den verschiedenen $n_i^{(1)}$ -Niveaus unabhängig waren. Um dies zu rechtfertigen, müssen wir die spontane Ausstrahlung etwas näher betrachten; dies wird uns auch eine Erklärung der bekannten Effekte der äußeren Felder auf die Polarisation des Resonanz- und Stoßleuchtens liefern.

Wir können uns wieder auf einen einzigen Übergang des störenden Systems beschränken, und daher auch auf ein einziges Wertsystem der $n_i^{(1)}$. Der Einfachheit halber dürfen wir ferner annehmen, daß dieser Zustand der erste angeregte Zustand des Atoms ist; dann können wir alle spontanen Übergänge vernachlässigen, außer denen zum Normalzustand $n^{(0)}$. Nach den vorhergehenden Betrachtungen können wir auch den Normalzustand als einfach voraussetzen ($N^{(0)} = 1$); seine Energie sei $E^{(0)} = h\nu_0$. Wir nehmen dann an, daß ein kleines Feld vorhanden ist, das die Entartung des Systems aufhebt, indem es die $N^{(1)} = N$ Zustände $(n^{(1)}, \sigma^{(1)})$ aufspaltet: ihre Energien seien $E(n_i^{(1)}, \sigma_i^{(1)}) = h\nu_i$. Endlich dürfen wir die spontanen Übergänge zwischen den Zuständen $(n^{(1)}, \sigma^{(1)})$ vernachlässigen wegen des Faktors $(\mathcal{A}\nu)^3$ in den Einstein-A-Koeffizienten. Nun darf man $\psi^{(1)}(n, \sigma)$ als Produkt einer Zeitfunktion und einer Funktion der Koordinaten x_j des Atoms schreiben:

$$\psi(n, \sigma) = b_\sigma(t) u(n, \sigma; x_j).$$

Dann ist $b_\sigma(t)$ die Wahrscheinlichkeitsamplitude dafür, daß zur Zeit t das Atom im (n, σ) Zustand ist, und daß es nicht gestrahlt hat. Nun wird im Laufe der Zeit das Atom zum Grundzustand zurückkehren; sei $b_{\nu s}(t)$ die Amplitude dafür, daß zur Zeit t das Atom im Normalzustand ist und daß es ein Quant der Frequenz ν und Polarisation s ausgestrahlt hat. Die Größen b können als Funktionen der atomaren Quantenzahlen, der Zeit, und der Anzahlen $Z_{\nu s}$ der Quanten der Frequenz ν und Polarisation s aufgefaßt werden:

$$\begin{aligned} b_\sigma(t) &= b(n^{(1)}, \sigma; t; 0, 0 \dots 0), \\ b_{\nu s}(t) &= b(n^{(0)}; t; 0, 0 \dots 0; Z_{\nu s} = 1 \dots 0 \dots 0). \end{aligned}$$

Nach Dirac genügen die b den Differentialgleichungen [l. c. Gleichung (18)]

$$\begin{aligned} &\frac{2\pi i}{h} \dot{b}(n, \sigma; t; Z_{\nu_1 s_1}, Z_{\nu_2 s_2} \dots) \\ &= \sum F(n, \sigma, Z_{\nu_1 s_1}, Z_{\nu_2 s_2} \dots; n', \sigma', Z'_{\nu_1 s_1}, Z'_{\nu_2 s_2} \dots) b(n', \sigma'; t; Z'_{\nu_1 s_1}, Z'_{\nu_2 s_2} \dots), \end{aligned} \quad (9)$$

wo die Summe Σ über alle stationären Zustände des Atoms und alle Zustände ν, s der Strahlung zu erstrecken ist, und wo F die Hamiltonsche Funktion des Gesamtsystems ist. Nun verschwinden alle Komponenten von F für $(n, n') \neq (n^{(1)}, n^{(0)})$ und ferner alle Diagonalglieder für $n = n^{(1)}, Z_{\nu s} \neq 0$ und endlich alle für $\Sigma Z > 1$. Die übrigen Komponenten sind:

$$\begin{aligned} &F(n^{(1)}, \sigma; 0, 0 \dots 0 \dots 0; n^{(1)}, \sigma'; 0, 0 \dots 0 \dots 0) = \delta_{\sigma\sigma'} h\nu_\sigma, \\ &F(n^{(0)}; 0, 0 \dots Z_{\nu s} = 1 \dots 0; n^{(0)}; 0, 0 \dots Z_{\nu s} = 1 \dots 0) = h(\nu_0 + \nu), \\ &F(n^{(1)}, \sigma; 0, 0 \dots 0 \dots 0; n^{(0)}; 0, 0 \dots Z_{\nu s} = 1 \dots 0, 0) \\ &= F^*(n^{(0)}; 0, 0 \dots Z_{\nu s} = 1 \dots 0, 0; n^{(1)}, \sigma; 0, 0 \dots 0 \dots 0) = l \dot{M}_s(n^{(1)} \sigma; n^{(0)}) \end{aligned}$$

wo

$$\dot{M}_s(n^{(1)}, \sigma; n^{(0)}) = \int d\tau u(n^{(1)}, \sigma) \dot{M}_s u^*(n^{(0)}),$$

und wo

$$l = \frac{1}{c} \left(\frac{h\nu}{\pi c g_{\nu s}} \right)^{1/2}$$

ist, wo $g_{\nu s}$ die Anzahl der Zustände der Strahlung im Bereich $d\delta d\nu$ ist. Das Fehlen des Faktors $\sqrt{2}$ gegenüber Dirac rührt daher, daß wir die Richtungen der Ausstrahlung nicht angeben, die Polarisation dagegen mit dem Vektor s beschreiben. Wir führen jetzt, um die Gleichungen von g zu befreien,

$$\begin{aligned} \xi_\sigma &= b_\sigma e^{2\pi i \nu_\sigma t}, \\ \xi_{\nu s} &= b_{\nu s} g_{\nu s}^{1/2} e^{2\pi i (\nu_0 + \nu) t} \end{aligned}$$

ein. Dabei ist $|\xi_{\nu s}(t)|^2 d\nu d\delta$ die Wahrscheinlichkeit dafür, daß zur Zeit t das Atom im Normalzustand ist, und daß ein Quant im Bereich $d\nu d\delta$ ausgestrahlt worden ist. Dann nimmt (9) die einfache Form an

$$\left. \begin{aligned} i \dot{\xi}_{\sigma} &= \int d\delta \int d\nu g \dot{M}_s(n^{(1)}, \sigma^{(1)}; n^{(0)}) \xi_{\nu s} e^{-2\pi i t(\nu + \nu_0 - \nu_{\sigma})}, \\ i \dot{\xi}_{\nu s} &= \sum_{\sigma_i^{(1)}}^N \dot{M}_s^*(n^{(1)}, \sigma^{(1)}; n^{(0)}) g \xi_{\sigma} e^{2\pi i t(\nu + \nu_0 - \nu_{\sigma})}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Setzt man für g seinen berechneten Wert $\frac{2}{c} \left(\frac{\pi\nu}{hc}\right)^{1/2}$ ein, so sieht man, daß die Integrale nach ν nicht konvergieren. In den meisten Fällen sind sie aber halbkonvergent, und man kann ν durch seinen Wert an der Resonanzstelle $(\nu_{\sigma} - \nu_0)$ ersetzen. Da man immer ν durch einen von $(\nu_{\sigma} - \nu_0)$ nur wenig abweichenden Mittelwert ersetzen kann, und da der Punkt für die folgenden Betrachtungen nicht sehr wesentlich ist, werden wir g durch $g_{\sigma} = \frac{2}{c} \left(\frac{\pi(\nu_{\sigma} - \nu_0)}{hc}\right)^{1/2}$ gleich in (10) ersetzen¹⁾.

Diese Gleichungen lösen wir durch den Ansatz

$$\xi_{\sigma} = \sum_{z=0}^N p_{\sigma z} \varepsilon^{\alpha_{\sigma z} t} \quad (11)$$

für die Anfangsbedingungen

$$\xi_{\sigma}(0) = \sum_z p_{\sigma z} = \varepsilon^{i\gamma n^{(0)}} \omega(n^{(0)}; n^{(1)}, \sigma^{(1)}); \quad \sigma = 1, 2 \dots N, \quad (12a)$$

$$\xi_{\nu s}(0) = 0. \quad (12b)$$

Die N^2 Größen $\alpha_{\sigma z}$ sind durch die $N(N-1) + N$ Gleichungen gegeben:

$$\left. \begin{aligned} [\alpha_{\sigma z} - \alpha_{\sigma' z} + 2\pi i(\nu_{\sigma'} - \nu_{\sigma})] \mu_{\sigma\sigma'} &= 0; & \sigma' &= 1, 2 \dots N, \\ & & \sigma' &\neq \sigma, \\ & & \kappa &= 1, 2 \dots N, \end{aligned} \right\} \quad (13a)$$

$$\left. \begin{aligned} |\mu_{\sigma\sigma'} + \delta_{\sigma\sigma'} \alpha_{\sigma z}| &= 0; & \kappa &= 1, 2 \dots N, \\ \mu_{\sigma\sigma'} &= \frac{1}{2} g_{\sigma} g_{\sigma'} \int d\delta \dot{M}_s(n^{(0)}; n^{(1)}, \sigma) \dot{M}_s^*(n^{(0)}; n^{(1)}, \sigma'). \end{aligned} \right\} \quad (13b)$$

Die $p_{\sigma z}$ sind durch die N Gleichungen (12a) und durch die $N(N-1)$ Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\sigma_i'}^N [\mu_{\sigma\sigma'} + \delta_{\sigma\sigma'} \alpha_{\sigma z}] p_{\sigma' z} &= 0; & \sigma &= 1, 2 \dots N-1, \\ & & \kappa &= 1, 2 \dots N \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

gegeben.

¹⁾ Für eine kurze Besprechung der hier betonten Schwierigkeiten siehe P. Dirac, Proc. Roy. Soc. (im Erscheinen).

Wir bemerken, daß, falls für irgend ein σ alle die $(1 - \delta_{\sigma\sigma'})\mu_{\sigma\sigma'}$ verschwinden, (11) die einfache Form

$$\xi_{\sigma} = \xi_{\sigma}(0) \varepsilon^{-1/2 A_{\sigma} t}; \quad A_{\sigma} = 2\mu_{\sigma\sigma} \quad (15)$$

annimmt, wo A der Einsteinkoeffizient für $(n^{(1)}, \sigma) \rightarrow n^{(0)}$ ist. Ferner, wenn die Terme ν_{σ} weit auseinander rücken, nähern sich die $\xi_{\sigma}(t)$ der Form

$$\xi_{\sigma}(0) \varepsilon^{-1/2 A_{\sigma} t + i\beta_{\sigma} t}; \quad \Im(\beta_{\sigma}) = 0,$$

d. h. die Kopplung zwischen den Zuständen verschwindet. Falls endlich das Feld verschwindet, so wird $\alpha_{\sigma z} = \alpha_z$ eine Wurzel der säkularen Gleichung

$$|\mu_{\sigma\sigma'} + \delta_{\sigma\sigma'} \alpha_z| = 0. \quad (16)$$

Man kann leicht bestätigen, daß in diesem Falle die α_z reell und negativ für reelle $\mu_{\sigma\sigma'}$ sind.

Wir werden jetzt die Ausstrahlung für den Fall $\mu_{\sigma\sigma'} \neq 0$ und für ein nicht verschwindendes Feld untersuchen; zu diesem Zwecke wird es bequem sein, $N = 2$ zu setzen, so daß wir die Lösung (14) explizit hinschreiben können. Damit werden wir den Starkeffekt erster Ordnung für die P -Terme quantitativ behandeln können. Hier wird:

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{j2} &= \frac{1}{2} \{-\mu_{11} - \mu_{22} + 2\mu'_j + \mathcal{A}_j\}, \\ \alpha_{j1} &= \frac{1}{2} \{-\mu_{11} - \mu_{22} - 2\mu'_j + \mathcal{A}_j\}, \\ \mathcal{A}_1 &= -\mathcal{A}_2 = 2\pi i(\nu_1 - \nu_2), \\ \mu'_j &= +\sqrt{(\mu_{22} - \mu_{11})^2 + 2\mathcal{A}_j(\mu_{22} - \mu_{11}) + \mathcal{A}_j^2 + 4\mu_{12}\mu_{21}}. \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Ferner für $\mu_{12} = \mu_{21}$:

$$\left. \begin{aligned} p_{11} &= -\frac{1}{2\mu'_1} \{(\mu_{11} + \alpha_{12}) \xi_1(0) + \mu_{12} \xi_2(0)\}, \\ p_{12} &= \frac{1}{2\mu'_1} \{(\mu_{11} + \alpha_{11}) \xi_1(0) + \mu_{12} \xi_2(0)\}, \\ p_{21} &= \frac{1}{2\mu'_1} \{(\mu_{11} + \alpha_{11}) \xi_2(0) - \mu_{12} \xi_1(0)\}, \\ p_{22} &= -\frac{1}{2\mu'_1} \{(\mu_{11} + \alpha_{12}) \xi_2(0) - \mu_{12} \xi_1(0)\}. \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

Aus (10) und (12b) können wir $\bar{M}_s = \int d\nu \xi_{\nu s}^{(\infty)} \xi_{\nu s}^{*(\infty)}$ berechnen, d. h. die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß Licht von der Polarisation \mathfrak{s} während der Rückkehr des Systems in den Normalzustand ausgestrahlt worden ist¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \bar{M}_s &= \sum_{i,j}^N \frac{-\tau_i \tau_j^*}{\alpha_i + \alpha_j^*}, \\ \alpha_j &= \alpha_{\sigma j} + 2\pi i (\nu_0 - \nu_{\sigma})^2, \\ \tau_j &= \sum_{\sigma} g_{\sigma} p_{\sigma j} \dot{M}_s(n^{(0)}; n^{(1)}, \sigma). \end{aligned} \right\} \quad (19)$$

Für den Fall, daß die $(1 - \delta_{\sigma\sigma'}) \mu_{\sigma\sigma'}$ alle verschwinden, nimmt (19) die einfachere Form an:

$$\left. \begin{aligned} \bar{M}_s &= \sum_{i,j}^N \frac{(\mu_{ii} + \mu_{jj}) (\bar{\tau}_i \bar{\tau}_j^* + \bar{\tau}_i^* \bar{\tau}_j) + 2\Delta_{ij} (\bar{\tau}_i \bar{\tau}_j^* - \bar{\tau}_i^* \bar{\tau}_j)}{(\mu_{ii} + \mu_{jj})^2 + |\Delta_{ij}|^2}, \\ \bar{\tau}_j &= g_j \dot{M}_s(n^{(0)}; n^{(1)}, j), \\ \Delta_{ij} &= 2\pi i (\nu_i - \nu_j). \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

Diese letzte Form zeigt in klarer Weise, wie das wachsende Feld die Kopplung der Emission von den verschiedenen Zuständen (σ) zerstört.

Die Formel (8) liefert eine Rechtfertigung der Theorie von Heisenberg³⁾ über die Polarisation der Resonanzstrahlung. Denn, wie wir gesagt haben, falls wir das Achsensystem (und daher auch die Eigenfunktionen) so wählen, daß für gegebene $n_i^{(0)}$, $\sigma_i^{(0)}$ und $n_i^{(1)}$ nur ein ω von Null verschieden ist, so können die Übergänge von dem Zustand ($\sigma_i^{(1)}$) klassisch — d. h. als unabhängige Übergänge — berechnet werden. Für linear polarisiertes Licht z. B. können wir leicht ein solches System angeben, da, wenn die Polarachse des Systems parallel zu dem elektrischen Vektor des Lichtes liegt, nur die Übergänge, die die magnetische Quantenzahl unverändert lassen, stattfinden werden. Wenn daher keine weitere

¹⁾ Dieses betrifft einen einzigen Zeitpunkt der ursprünglichen Störung. Für die ganze Störung müßte man $\xi_{\nu s}^{(\infty)}$ über die Zeit der Störung integrieren. Die Verteilung der Strahlung über ν und σ bleibt aber dabei ungeändert.

²⁾ Vgl. (13a).

³⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925; ferner J. H. van Vleck, Proc. Nat. Acad. **11**, 612, 1925. Die Berechtigung der Heisenbergschen Regeln ist auf Grund der klassischen Quantentheorie von L. Nordheim versucht worden. Das Ergebnis war jedoch nicht in jeder Hinsicht befriedigend: L. Nordheim, ZS. f. Phys. **33**, 729, 1925. Herrn Nordheim bin ich für interessante Besprechungen zu bestem Dank verpflichtet.

Entartung vorhanden ist, so wird die Heisenbergsche Regel gelten. Aber wir bemerken, daß sie nur dann gilt: bestrahle man atomaren Wasserstoff mit der ersten Balmerlinie, so würde die Ausstrahlung nicht durch diese Regel berechenbar sein. Ähnliche Betrachtungen können für zirkular polarisiertes Licht durchgeführt werden.

Ein Fall, der experimentell ziemlich gründlich untersucht worden ist¹⁾, ist der, wo die ursprüngliche Störung durch einen gerichteten Elektronenstrahl erfolgt. Wir haben gezeigt, daß das durch die verschiedenen möglichen Ablenkungen der Elektronen erzeugte Licht unabhängig behandelt werden kann. Dann können wir eine einfache, der Heisenbergschen analoge Regel angeben, die immer dann gilt, wenn das atomare System nicht in k und j entartet ist. Das Elektron möge die Anfangsgeschwindigkeit v_1 und die Endgeschwindigkeit v_2 haben; dann darf die Polarisation der emittierten Strahlung klassisch, d. h. mit unabhängigen Wahrscheinlichkeiten berechnet werden, indem man das System als durch ein magnetisches Feld parallel dem Vektor $\mathcal{A}v = v_1 - v_2$ richtungsquantelt betrachtet und das Elektron durch eine polarisierte Lichtwelle mit elektrischem Vektor in derselben Richtung ersetzt. Zunächst werden wir einen Beweis dieser Aussage skizzieren, und sie dann auf einige einfache Fälle anwenden.

Der Einfachheit halber vernachlässigen wir zunächst den Elektroneneigendrehimpuls und untersuchen nur nachträglich die dadurch erzeugte Abänderung unserer Ergebnisse. Seien R, Θ, Φ die Koordinaten des freien Elektrons in dem oben definierten Koordinatensystem, d. h. $\Theta = 0$ für den Radiusvektor parallel zu $\mathcal{A}v$. Seien ferner $\varphi_1 \dots \varphi_n$ die Azimute der atomaren Elektronen um $\mathcal{A}v$, $p_1 \dots p_u$ die konjugierten Impulse. In der potentiellen Energie des ungestörten Systems werden dann nur die Differenzen $\varphi_i - \varphi_j$ eingehen. Führen wir also

$$\varphi = \frac{1}{u} \sum \varphi_i, \varphi'_j = \frac{1}{2} (\varphi_j - \varphi_1), P = \sum p_i; p_j = p_j - p_1$$

als neue Variablen ein, so können wir von der Schrödingerfunktion des Atoms eine Funktion $\varepsilon^{im\varphi}$ von φ allein abspalten; der andere Faktor hängt nicht von φ ab. Für gegebene andere Quantenzahlen n_i stellt dann φ das Azimut des Atoms um $\mathcal{A}v$, und m die Komponente des Dreh-

¹⁾ W. Kossel und Gerthsen, Ann. d. Phys. **77**, 273, 1925; A. Ellett, P. Foote und F. Mohler, Phys. Rev. **27**, 31, 1926; H. Skinner, Proc. Roy. Soc. (A) **112**, 642, 1926; B. Quarder, ZS. f. Phys., im Erscheinen.

impulses in dieser Richtung dar. Dann ist die Amplitude ω ($n_i^{(0)}, m^{(0)}$; $n_i^{(1)}, m^{(1)}$) proportional dem Ausdruck¹⁾

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{\pi} d\Theta \sin \Theta d\Phi V(n_i^{(0)}, m^{(0)}; n_i^{(1)}, m^{(1)}; : R, \Theta, \Phi) \varepsilon^{iKR} \cos \Theta, \quad (21)$$

wo K eine durch den Ablenkungswinkel bestimmte Konstante²⁾ und V die entsprechende Matrixkomponente der Störungsenergie des Elektrons und des Atoms ist. Diese Störungsenergie wird im allgemeinen eine sehr komplizierte Funktion der atomaren Koordinaten sein; aber nachdem wir sie über alle diese Koordinaten, außer φ , integriert haben, wird sie eine Funktion F von R, Θ und $\cos \gamma$ allein, wo $\gamma = \varphi - \Phi$ ist. Sei nun

$$F(\gamma, R, \Theta) = \sum_{l=0}^{\infty} c_l(R, \Theta) \cos l\gamma,$$

dann wird

$$\left. \begin{aligned} & V(n_i^{(0)}, m^{(0)}; n_i^{(1)}, m^{(1)}; R, \Theta, \Phi) \\ &= \sum_l \frac{c_l}{\pi} \int d\varphi \{ \cos l\Phi \cos l\varphi + \sin l\Phi \sin l\varphi \} e^{i\varphi(m^{(0)} - m^{(1)})} \\ &= c_{m^{(1)} m^{(0)}}(R, \Theta) e^{i\varphi(m^{(1)} - m^{(0)})}. \end{aligned} \right\} \quad (22)$$

Aus (21) und (22) folgt das Verschwinden aller durch das Elektron erzeugten ω , außer denen für $m^{(0)} = m^{(1)}$; und das rechtfertigt die oben angegebene Regel.

Dieses Ergebnis kann man unmittelbar auf Stoßionisation durch geladene Teilchen anwenden; im allgemeinen ist die Berechnung der $c_l(R)$ sehr verwickelt, aber für die härteren δ -Teilchen, die durch schnelle α -Teilchen aus leichten Atomen losgerissen werden, kann man zeigen, daß die Verteilung der δ -Teilchen gleichmäßig über alle Winkel wird³⁾.

1) M. Born, Göttinger Nachrichten 1926, S. 146. — Herrn Prof. Born bin ich für die Gelegenheit, diese Arbeit vor ihrem Erscheinen sehen zu dürfen, zu Dank verpflichtet.

2) $K^2 = \frac{4\pi^2 m}{h^2} (v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \delta)$, wo δ den Ablenkungswinkel, m die Elektronenmasse bedeutet.

3) Dies Ergebnis wurde unter Vernachlässigung der relativistischen Mechanik erhalten. Man findet für diesen Grenzfall, daß die Verteilung der δ -Teilchen durch $(1 - 2\lambda^{-1} \lambda' \cos \vartheta \dots)$ gegeben ist, wo der Polarabstand ϑ im oben definierten Koordinatensystem gemessen wird, und wo $\lambda' = \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)^{-1}$ ist, wo $\lambda, \lambda_1, \lambda_2$ die de Broglieschen Wellenlängen des δ -Teilchens bzw. des ankommenden α -Teilchens bzw. des auslaufenden α -Teilchens sind. Für die analoge photoelektrische Rechnung und die Matrixkomponenten siehe G. Wentzel, ZS. f. Phys. 40, 574, 1926, und R. Oppenheimer, ebenda 41, 268, 1927.

Dieses Resultat könnte experimentell geprüft werden, indem man die Teilchen in einem Gas bei niedrigem Drucke zählt.

Wenn v_2 klein ist — d. h. das Elektron nur die nötige Anregungsenergie hat —, so liegt die Polarachse des oben eingeführten Systems für alle Ablenkungen zu dem Elektronenstrahl parallel. So erhalten wir in diesem Falle das Skinnersche Ergebnis, daß die Komponente des Drehimpulses des Atoms parallel dem Strahl sich nicht ändern kann. Die Polarisation für ein gegebenes v_1 hängt also von der Verteilung der Vektoren $\mathcal{A}v$ ab. In einfachen Fällen kann man diese Verteilung berechnen, aber einige Ergebnisse können wir geometrisch und ohne auf die Einzelheiten einzugehen einsehen: Wenn die Anfangsenergie des Elektrons nicht mehr als zweimal so groß wie die Anregungsenergie ($\mathcal{A}E$) ist, so muß die Polarisation in demselben Sinne wie bei der Anregungsspannung sein, was auch das Ablenkungsspektrum der Elektronen sein mag. Ferner, für sehr große Anfangsgeschwindigkeiten werden die $\mathcal{A}v$ fast alle zu dem Strahl senkrecht liegen. Denn wenn wir mit δ den Ablenkungswinkel des Elektrons bezeichnen, so ist die senkrechte Komponente (\perp) von $\mathcal{A}v$ gleich $v_2 \sin \delta$, die parallele Komponente (\parallel) dagegen¹⁾ $|v_1 - v_2| \cos \delta \simeq \frac{2 \mathcal{A}E}{m(v_1 + v_2)} \cos \delta$. Aber für große Geschwindigkeiten wird δ außer für einen sehr kleinen Bruchteil der Stöße sehr klein sein; deshalb

$$\frac{(\perp)}{(\parallel)} \simeq \frac{m v_2^2}{\mathcal{A}E} \delta.$$

Es wird daher plausibel, daß die Polarisation aller Linien für hohe Geschwindigkeiten sich umkehrt²⁾. Das können wir bestätigen, indem wir die Rechnung für einen einfachen Fall durchführen. Sei ein Wasserstoffatom ursprünglich im Normalzustand, und sei es durch Elektronenstoß zum ($n = 2, k = 1$)-Zustand angeregt. Die relative Wahrscheinlichkeit einer Ablenkung zwischen δ und $\delta + d\delta$ ist dann³⁾

$$\omega^2(\delta) d\delta = \sin \delta d\delta \{(v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \delta)(v_0^2 + v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \delta)^6\}^{-1}, \quad (23)$$

¹⁾ Für kleine Ablenkungswinkel.

²⁾ B. Quarder findet für große v_1 eine Gesamtpolarisation senkrecht zu dem Elektronenstrahl. Das ist jedoch wegen der Kaskadensprünge schwer verständlich. Vgl. B. Quarder, l. c.

³⁾ M. Born, l. c. Formel (29).

wo $v_0 = \frac{3\pi e^2}{h}$ und e die Elektronenladung ist. Der Mittelwert des Quadrats des Sinus des Winkels zwischen $\mathcal{A}v$ und der Richtung des Elektronenstrahls ist dann

$$P_{\perp} = v_1^2 \left\{ \int \omega^2(\delta) d\delta \right\}^{-1} \left\{ \int \frac{\omega^2(\delta) \sin^2 \delta d\delta}{v_1^2 + v_2^2 - 2v_1 v_2 \cos \delta} \right\}.$$

Man kann dann leicht beweisen, daß im Grenzfall $\frac{m v_2^2}{\mathcal{A}E} \rightarrow \infty$, $P_{\perp} \rightarrow 1$.

Die senkrechte Komponente wächst nur sehr langsam mit der Geschwindigkeit an; ihr Verhältnis zur parallelen Komponente wächst wie $\left(\frac{8}{5} \ln \frac{v_1}{v_0}\right)$ für große v_1 an. Wenn $\omega^2(\delta)$ wesentlich steiler von $\delta = 0$ abfiele wie in (23), so würde die Umkehrung der Polarisation nicht zustande kommen. Man kann aber einsehen, daß $\omega(\delta)$ im allgemeinen ungefähr die Form (23) hat. Es ist nicht möglich, eine allgemein gültige Formel für die Änderung der Polarisation mit der Geschwindigkeit der Elektronen anzugeben. Aber aus dem oben Gesagten geht hervor, daß die Polarisation für eine Geschwindigkeit $v_1 > 2 \sqrt{\frac{\mathcal{A}E}{m}}$ verschwinden muß.

Bevor wir die Modifikationen untersuchen, die durch den Elektronenmagnete verursacht werden, dürfen wir vielleicht einige Beispiele der Anwendung von (19) und (20) zur Berechnung der Wirkung äußerer Felder auf die Polarisation angeben. Es ist klar, daß, mit Ausnahme von Wasserstoff, wo das Abschirmungsdublett zusammenfällt, diese Effekte unabhängig davon sein werden, ob das Licht durch Elektronenstoß oder durch Strahlung erzeugt worden ist.

a) Ein einfaches Beispiel ist folgendes: Polarisiertes Licht regt ein normales „klassisches“¹⁾ Wasserstoffatom an, das sich in einem Magnetfeld \mathfrak{H} befindet, das in der Richtung γ mit dem elektrischen Vektor \mathfrak{E} des Lichtes liegt. Zu berechnen ist die Intensitätsverteilung der spontanen ersten Lymanlinie, die dem Vektor \mathfrak{s} parallel polarisiert ist. Sei s der Polarabstand von \mathfrak{s} , ϱ der Winkel zwischen seiner Projektion auf eine Ebene senkrecht zur $(\mathfrak{E}, \mathfrak{H})$ -Ebene und dieser letzten Ebene. Die μ_{ij} bilden eine Diagonalmatrix, und wir können daher (15) gebrauchen. Setzen wir

$$A = 2\mu_{11} = 2\mu_{22} = 2\mu_{33}$$

¹⁾ D. h. ohne Magnetelektron.

gleich dem Einsteinkoeffizienten, so erhalten wir aus (20) für die relative Intensität des parallel zu dem Vektor \mathfrak{E} polarisierten Lichtes

$$\left. \begin{aligned} \cos^2 \gamma \cos^2 s + \frac{1}{2} \sin^2 \gamma \sin^2 s + \frac{1}{2} \frac{\sin 2\gamma \sin 2s \left(A^2 \cos \varrho + \frac{eH}{2m} \sin \varrho \right)}{A^2 + \frac{e^2}{4m^2} \cdot H^2} \\ + \frac{1}{2} \frac{\sin^2 \gamma \sin^2 s \left(A^2 \cos 2\varrho + \frac{eHA}{m} \sin 2\varrho \right)}{A^2 + \frac{e^2}{m^2} \cdot H} \end{aligned} \right\} (24)$$

So bewirkt ein Feld parallel dem elektrischen Vektor des Lichtes ($\cos \gamma = 1$) keine Störung der Polarisation. Ein senkrechtes Feld dagegen reduziert, falls man senkrecht zu \mathfrak{H} und senkrecht zu \mathfrak{E} ($\varrho = 0$) beobachtet, die Intensität auf ihren Halbwert; falls man parallel \mathfrak{H} , senkrecht \mathfrak{E} ($s = \pi/2$) beobachtet, so bewirkt das Feld außer der Depolarisation auch noch eine Rotation der Polarisationsebene um einen Winkel λ , der durch

$$\text{tang } 2\lambda = \frac{eH}{mA}$$

gegeben ist. Das ist aber gerade die Formel, die Hanle²⁾ aus der Oszillatoretheorie abgeleitet hat; (24) gibt natürlich auch die Effekte im schrägen Felde und mit schräger Beobachtung an. Die Polarisation der betreffenden ersten Lymanlinie sollte durch ein Feld von 70 Gauß um 15° gedreht werden.

b) Als zweites Beispiel betrachten wir den Einfluß eines elektrischen Feldes auf dieselbe, dieses Mal aber durch Elektronenstoß angeregte Lymanlinie. Wir nehmen an, daß die Elektronen gerichtet sind und daß sie ungefähr die Anregungsenergie ursprünglich besitzen. Wir wählen die Polarachse dem Felde \mathfrak{F} parallel und messen ϑ und φ von der (\mathfrak{F} , v_1)-Ebene; dann haben wir die Eigenfunktionen nach der Integrabilitätsbedingung (2a) zu wählen. Sie sind

$$\left. \begin{aligned} \psi_1 &= \frac{b}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2a}} \left[\frac{r}{2a} (1 - \cos \vartheta) - 1 \right], \\ \psi_2 &= \frac{b}{\sqrt{2}} e^{-\frac{r}{2a}} \left[\frac{r}{2a} (1 + \cos \vartheta) - 1 \right], \\ \psi_3 &= b e^{-\frac{r}{2a}} \left[\frac{r}{2a} \sin \vartheta \cos \varphi \right], \\ \psi_4 &= b e^{-\frac{r}{2a}} \left[\frac{r}{2a} \sin \vartheta \sin \varphi \right], \end{aligned} \right\} (25)$$

mit $b = (8\pi a^3)^{-1/2}$ und $a = \frac{\hbar^2}{4\pi^2 m e^2}$. Die entsprechenden ω sind ¹⁾:

$$\left. \begin{aligned} \omega_1 &= \omega_0 \left[-\frac{i}{\sqrt{6}} - \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \gamma \right], \\ \omega_2 &= \omega_0 \left[-\frac{i}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \gamma \right], \\ \omega_3 &= \omega_0 \sin \gamma, \\ \omega_4 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

Die p -Matrix ist wegen

$$p_{13} = p_{31} = p_{32} = p_{23} = p_{4j} = 0$$

reduzierbar. Setzen wir

$$\begin{aligned} \mu_{11} = \mu_{22} = -\mu_{12} = -\mu_{21} = \frac{1}{2}\mu_{33} = \mu; \\ \delta = \frac{3\pi i e a F}{2\hbar}; \quad \mu' = +\sqrt{\mu^2 + \delta^2}, \end{aligned}$$

so wird mit (13a), (13b) und (14)

$$\left. \begin{aligned} \alpha_{11} &= -\mu + \mu' - \delta; & p_{11} &= \frac{\omega_0}{2\mu'} \left\{ -\frac{\alpha_{12}i}{\sqrt{6}} - \frac{\alpha_{21}}{\sqrt{2}} \cos \gamma \right\}, \\ \alpha_{12} &= -\mu - \mu' - \delta; & p_{12} &= \frac{\omega_0}{2\mu'} \left\{ \frac{\alpha_{11}i}{\sqrt{6}} + \frac{\alpha_{22}}{\sqrt{2}} \cos \gamma \right\}, \\ \alpha_{21} &= -\mu + \mu' + \delta; & p_{21} &= \frac{\omega_0}{2\mu'} \left\{ -\frac{\alpha_{22}i}{\sqrt{6}} + \frac{\alpha_{11}}{\sqrt{2}} \cos \gamma \right\}, \\ \alpha_{22} &= -\mu - \mu' + \delta; & p_{22} &= \frac{\omega_0}{2\mu'} \left\{ \frac{\alpha_{21}i}{\sqrt{6}} - \frac{\alpha_{12}}{\sqrt{2}} \cos \gamma \right\}, \\ \alpha_{33} &= -2\mu; & p_{33} &= \omega_0 \sin \gamma; \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

¹⁾ Man setze in M. Born, l. c. Gleichungen (17), (25), 27)

$$k_1 \sim 0, \quad a k_0 = \frac{\sqrt{3}}{2}, \quad \alpha_1 = \gamma, \quad \beta_1 = 0.$$

Dann sieht man, daß die Anregungsamplituden $\pi_1, \pi_2, \pi_3, \pi_4$ für $u_{04}^{(1)}, u_{03}^{(1)}, u_{01}^{(1)}$ sich wie $\sin \gamma, \cos \gamma, \frac{-i}{\sqrt{3}}, 0$ verhalten. Andererseits ist $\omega_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(-\pi_2 + \pi_3)$,

$\omega_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\pi_2 + \pi_3)$, $\omega_3 = \pi_1$, $\omega_4 = \pi_4$. Daraus folgt (25).

ferner mit (19), (25) und (27)

$$\begin{aligned}\tau_1 &= -\omega_0 \sqrt{\frac{3\mu}{4\pi}} \left\{ \left(1 - \frac{\mu}{\mu'}\right) \cos s \cos \gamma + \frac{i\delta}{\mu' \sqrt{3}} \cos s \right\}, \\ \tau_2 &= \omega_0 \sqrt{\frac{3\mu}{4\pi}} \left\{ \left(1 - \frac{\mu}{\mu'}\right) \cos s \cos \gamma + \frac{i\delta}{\mu' \sqrt{3}} \cos s \right\}, \\ \tau_3 &= \omega_0 \sqrt{\frac{3\mu}{4\pi}} \sin \gamma \sin s \cos \varrho.\end{aligned}$$

Für die Strahlung parallel zu \hat{s} polarisiert wird für $\delta \neq 0$

$$\begin{aligned}\mathcal{E}'_s &= \frac{3\omega_0^2}{4\pi} \{ \cos^2 \gamma \cos^2 s + \sin^2 \gamma \sin^2 s \cos^2 \varrho \} \\ &+ \frac{\omega_0^2}{4\pi} \{ \cos^2 s \} + \frac{3\omega_0^2}{\pi} \frac{1}{8 - \delta^2} \{ \sin 2\gamma \sin 2s \cos \varrho \} \quad (28)\end{aligned}$$

und für $\delta = 0$

$$\mathcal{E}'_s = \frac{3\omega_0^2}{4\pi} \cos^2 (\hat{s} \cdot \nu_1).$$

Vernachlässigt man das zweite Glied in (28) (d. h. betrachtet man Resonanzleuchten statt Stoßleuchten), so sieht man, daß in diesem Falle nur ein schräges Feld eine Depolarisation oder Drehung der Polarisations ebene verursachen kann, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Hanle¹⁾ an dem Starkeffekt zweiter Ordnung bei Natrium. Man sieht ferner, daß ein Drittel der Strahlung eine Polarisation hat, die von der Anregung unabhängig ist. Wir haben hier anscheinend ein Versagen des Prinzips der spektroskopischen Stabilität, das folgendermaßen zu erklären ist: Für verschwindendes Feld fällt der metastabile Teil der angeregten Eigenfunktion nicht exponentiell ab — die Strahlung ist gerade die, die man beobachten würde, falls nur der $k = 1$ -Zustand angeregt wäre. Wenn man jetzt ein kleines Feld anlegt, so kehrt der metastabile Zustand langsam (mit einer Abklingungskonstante, die gleich der Frequenzaufspaltung ist) in den Normalzustand zurück: seine Metastabilität wird zerstört. Aber die Lebensdauer wächst unbegrenzt an, wenn das Feld verschwindet. Experimentell würde man bei „Abwesenheit“ eines äußeren Feldes den zweiten Term in (28) als unpolarisierte Strahlung

¹⁾ W. Hanle, ZS. f. Phys. **35**, 346, 1926.

beobachten; ein Feld parallel dem Elektronenstrahl würde die Polarisation steigern, ein senkrechtes sie vermindern. Hier haben wir einen Fall, wo der Einfluß eines elektrischen Feldes anders ist, je nachdem die Linie durch polarisiertes Licht oder durch Elektronenstoß angeregt ist, da im ersteren Falle der zweite Term in (28) nicht vorhanden sein würde.

In diesen Überlegungen haben wir den Drehimpuls der Elektronen in dem atomaren System und des stoßenden Elektrons vernachlässigt. Die atomaren Elektronenmagnete ändern natürlich die Emissionsmöglichkeiten, aber sie ändern nichts Wesentliches in den früheren Betrachtungen: die Strahlung, die durch einen Stoß erzeugt wird, ist im allgemeinen dieselbe, welche durch eine Lichtwelle mit elektrischem Vektor parallel zu dem antisymmetrischen Geschwindigkeitsvektor $\mathcal{A}v$ erzeugt wird, und kann klassisch — d. h. mit unabhängigen Wahrscheinlichkeiten — berechnet werden, indem man die Polarachse für das atomare System parallel \mathcal{E} legt. Es sollte betont werden, daß die Strahlung quantenmechanisch — d. h. mit interferierenden Wahrscheinlichkeiten — in allen Fällen prinzipiell berechnet werden kann¹⁾. Nehmen wir jetzt z. B. den Fall der *D*-Lipien, wo die Matrixkomponenten des elektrischen Moments quantenmechanisch ausgerechnet worden sind²⁾. Wir haben oben gezeigt, daß die Störungsenergie nur von der Komponente des elektrischen Moments parallel dem antisymmetrischen Geschwindigkeitsvektor abhängt; die Theorie sagte dann voraus, daß nur Übergänge stattfinden, wo diese Komponente des Bahndrehimpulses sich nicht ändert. Aus der Arbeit von Heisenberg und Jordan entnehmen wir, daß in der neuen Theorie diese Komponente des Moments und daher auch die Störungsfunktion selbst nur nicht verschwindende Matrixkomponenten hat für die Übergänge, wo diese Komponente des Gesamtdrehimpulses konstant bleibt. Dieses zeigt wieder die Berechtigung der Skinnerschen Annahme.

Zunächst möchte es scheinen, daß der Drehimpuls des stoßenden Elektrons keinen merklichen Einfluß haben könnte, da erstens die betreffenden Störungsglieder außerordentlich klein sind, und da zweitens man erwarten könnte, daß der Drehimpuls mit dem Bahnimpuls des stoßenden Elektrons selbst gekoppelt sein würde. Skinner hat aber

¹⁾ Das gilt auch, natürlich, für allgemeine Störungen: z. B. elliptisch polarisiertes Licht.

²⁾ W. Heisenberg und P. Jordan, ZS. f. Phys. **37**, 263, 1926; vgl. insbesondere Gleichung (30).

vermutet, daß dieser Drehimpuls die anomale Polarisation der Quecksilberresonanzlinie (und die geringe Polarisation einiger anderer Linien) erklären könnte. Es scheint festgestellt zu sein, daß diese Polarisation weder einem Kaskadensprung aus dem 2^3S_1 -Niveau¹⁾, noch zerstreuter Strahlung zuzuschreiben ist²⁾; und die Polarisation ist für Spannungen gemessen worden³⁾, wo sie nach den vorhergehenden Betrachtungen denselben Sinn haben muß, wie für die Anregungsspannung selbst. Wir müssen also mit Skinner schließen, daß die klassische Theorie diesen Effekt nicht zu erklären vermag. Um uns einer nicht ganz genauen Schreibweise zu bedienen, können wir sagen, daß das stoßende Elektron die Richtung seines Drehimpulses während des Stoßes ändern müßte. Nun entsprechen die Anregungen der anomalen Linien in allen Fällen Interkombinationsübergängen, und man wird vermuten, daß es daher nicht berechtigt ist, die Störung des stoßenden Elektrons gegenüber der Kopplung zwischen dem atomaren Elektronendrehimpulsvektor und dem atomaren Bahnpulsvektor als klein zu betrachten. Wir können das etwas anders formulieren: die Wahrscheinlichkeit einer „Vertauschung“ des stoßenden Elektrons mit einem atomaren Elektron ist nicht zu vernachlässigen gegenüber der Wahrscheinlichkeit eines Interkombinationsübergangs im Atom. Wir müßten also den Eigendrehimpuls des stoßenden Elektrons mit dem atomaren Eigendrehimpuls als gekoppelt betrachten⁴⁾. Dann würden Übergänge, bei denen der Betrag des gesamten Eigendrehimpulsvektors sich änderte, nur selten vorkommen. Das bedeutet aber, daß für die betreffenden Anregungen der Drehimpuls des stoßenden Elektrons sich „umdrehen“ muß. Es ist dann nicht schwer zu sehen, daß man auf diese Weise die kleine senkrechte Polarisation der Resonanzlinie erklären kann, da in erster Näherung die Bahnpulse der atomaren und des stoßenden Elektrons bzw. der Eigenimpulse dieser Elektronen untereinander gekoppelt sind. Nur nachträglich ist der Gesamtimpuls mit dem Gesamteigendrehimpuls gekoppelt. Man hat also zunächst den Stoß ohne Berücksichtigung der Eigenimpulse auszurechnen, und findet, wie oben gezeigt, daß der Bahnpuls senkrecht auf \mathbf{v} liegen muß. Dieser muß dann mit dem Eigenimpulsvektor so gekoppelt sein, daß der Gesamtdrehimpuls der des betreffenden Terms ist. Nach dieser Theorie sollten die von 3S -Termen ausgehenden Linien fast unpolarisiert sein,

1) A. Ellett, P. Foote, F. Mohler, l. c.

2) H. Skinner, l. c.

3) B. Quarder, ZS. f. Phys., l. c.

4) Vgl. W. Heisenberg, ZS. f. Phys. 41, 251, 1927.

die von 3D -Termen ausgehenden dagegen fast ihre „berechnete“ Polarisation haben. Das stimmt auch mit den Experimenten überein. Nach dieser Theorie würde ferner ein Wasserstoffion trotz eines Eigendrehimpulses eine normal polarisierte Resonanzlinie erregen. Aber wenn auch diese Erklärung schon prinzipiell als befriedigend anzusehen sein sollte, so würde sie zu ihrer Bestätigung doch einer viel eingehenderen Untersuchung bedürfen.

Herrn Prof. M. Born bin ich für seine fördernde Besprechung herzlich dankbar.

Göttingen, Institut für theoretische Physik.
